

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-212517

(43)Date of publication of application : 02.08.1994

(51)Int.Cl.

D01F 9/12

C01B 31/04

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/58

(21)Application number : 03-164787

(71)Applicant : NIKKISO CO LTD

(22)Date of filing : 05.07.1991

(72)Inventor : ARAKAWA KOHEI  
EGASHIRA MAKOTO

## (54) GRAPHITE FIBER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain porous graphite fiber suitable as an active material for electrodes in, e.g. a graphite fiber.lithium secondary battery or as a reinforcing material for forming fiber-reinforced composite materials and a method for simply producing the graphite fiber.

CONSTITUTION: This graphite fiber is mainly characterized by having an annular ring structure in which carbon hexagonal net planes are concentrically laminated and 0.005-2.0 $\mu$ m diameter. The graphite fiber is produced by a method for production mainly characterized by subjecting the fluidized vapor grown carbon fiber to the oxidation treatment in any step before and after the graphitization treatment thereof.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.11.1991

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.09.1996

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2664819

[Date of registration] 20.06.1997

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection] 08-17088[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection] 09.10.1996

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-212517

(43)公開日 平成6年(1994)8月2日

(51)IntCl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F 9/12		Z 7199-3B		
C 0 1 B 31/04	1 0 1	A		
H 0 1 M 4/02		A		
4/04		A		
4/58				

審査請求 有 発明の数 3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-164787

(22)出願日 平成3年(1991)7月5日

(71)出願人 000226242

日機装株式会社

東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号

(72)発明者 荒川 公平

東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号 日機装株式会社内

(72)発明者 江頭 誠

長崎市横尾4丁目7番15号

(74)代理人 弁理士 福村 直樹

(54)【発明の名称】 黒鉛繊維およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、例えば黒鉛繊維・リチウム2次電池における電極活物質として、あるいは繊維強化複合材料の形成に好適な強化材として好適な多孔性の黒鉛繊維およびその簡単な製造方法を提供することにある。

【構成】 本発明の黒鉛繊維は、炭素の六角網平面が同心円状に積層した年輪構造を有すると共に直径が0.005~2.0μmであり、多孔性であることを主たる特徴とし、流動気相成長炭素繊維を黒鉛化处理するその前後のいずれかにおいて酸化処理することを主たる特徴とする製造方法により製造される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素の六角網平面が同心円状に積層した年輪構造を有するとともに、直径が0.005～2.0μmであり、かつ多孔性であることを特徴とする黒鉛繊維。

【請求項2】 流動気相成長炭素繊維を2,000℃以上の温度で黒鉛化処理し、次いで500～1,100℃の温度で酸化処理することを特徴とする黒鉛繊維の製造方法。

【請求項3】 流動気相成長炭素繊維を500～1,100℃の温度で予め酸化処理をし、次いで2,000℃以上の温度で不活性気流中にて黒鉛化処理することを特徴とする黒鉛繊維の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

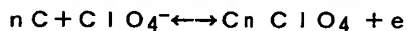
## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は黒鉛繊維およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、例えば黒鉛繊維・リチウム2次電池における電極活物質として、繊維強化複合材料の形成に好適な強化材として好適な多孔性の黒鉛繊維およびその簡単な製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】近年の電子機器の小型化に伴って、放電容量が大きく、かつ放電電圧が高くて安定して使用することができる小型軽量の電池に対する要請が高まっている。そして、小型で軽量の電池に対する要請に応えるものとして電極活物質として黒鉛や炭素繊維を用い、電極活物質としてリチウムを用いた黒鉛・リチウム2次電池の実用化が検討されている。

【0003】その結果、電極活物質として黒鉛を使用する場合、放電容量を大きくすることはできる。その理由は次のとおりと考えられている。すなわち、黒鉛・リチウム2次電池の充放電に伴う反応の一例は、次式：



で示される。

【0004】上記式において、nの値は、いわゆる黒鉛層間化合物の形成の程度に関係している。すなわち、黒鉛層間化合物の形成が容易かつ良好であると、nの値が小さくなって、放電容量も大きくなる。したがって、黒鉛は、その結晶性が良好であるから、放電容量が大きくなるのである。しかしながら、単なるグラファイト結晶の粉末から得られる電極活物質は、実用に耐えないことが明らかにされた。というのは、2次電池においては充放電を繰り返すために、電極活物質に構造的安定性が要求されるところ、単なるグラファイト結晶の粉末は、構造的安定性がなかったのである。

【0005】したがって、構造的安定性という観点より、黒鉛・リチウム2次電池の電極活物質として炭素繊維が注目される。しかしながら、従来より検討されてきた炭素繊維を用いた場合、前記反応式におけるnの値が

大きくて、放電容量が小さいという問題がある。すなわち、従来の炭素繊維は、PAN（ポリアクリロニトリル）の紡糸、耐炎化、炭素化等の処理またはピッチの熔融紡糸、不融化、炭化焼成等の工程を経て製造されるものであり、直径5μm以上の連続糸である。

【0006】また、炭素繊維は、その結晶構造が初期の紡糸、延伸などによって大部分決定されてしまう難黒鉛性材料であるので、たとえ2,000℃以上の高温で黒鉛化処理をしたとしても容易に単結晶構造にすることができないのである。したがって、従来の炭素繊維では、構造的安定性については満足すべきものであるかも知れないが、黒鉛層間化合物の形成が悪いので、2次電池の電極活物質として用いた場合に十分な放電容量が得られないという実用上の問題がある。

【0007】一方、気相成長炭素繊維は、大きな機械的強度を有する繊維として広く知られている。かかる優れた性質を有する気相成長炭素繊維を利用して、マトリックスであるプラスチック、金属、セラミックス、ゴム中に気相成長炭素繊維を分散することにより、マトリックスの機械的特性の向上を目指した複合材料もまた良く知られている。

【0008】しかしながら、気相成長炭素繊維のマトリックス材料に対する改善効果はその有する高い機械的特性から予測される程、大きくはなかった。その理由としては、気相成長炭素繊維は、マトリックス材料に対する濡れ性の悪いことが指摘される。すなわち、気相成長炭素繊維を種々のマトリックス材料に分散した複合材料を電子顕微鏡で観察すると、マトリックス材料中に分散した気相成長炭素繊維は、マトリックス材料との間に微小の間隙を有しており、あるいはそのような間隙がなくても単に接触しているに過ぎない状態が見られたことから、上記理由が推定されるのである。その結果、マトリックス材料中には気相成長炭素繊維を分散してマトリックス材料を強化するといいつながら、マトリックス材料中には気相成長炭素繊維を収容した多数の空隙が存在し、マトリックス材料と気相成長炭素繊維との間に応力の伝達が起こらずに補強効果がないのみならず、かえってマトリックス材料の強度を低下させることにもなったのである。

【0009】本発明は前記事情に基づいてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、前記諸問題を解消し、放電容量が大きく、しかも構造的安定性に優れた黒鉛繊維・リチウム2次電池を製造する部材として、あるいは、各種のマトリックス材料に対する良好な補強材として好適な黒鉛繊維およびその簡単な製造方法を提供することにある。

## 【0010】

【前記課題を解決するための手段】前記課題を解決するための請求項1に記載の発明は、炭素の六角網平面が同心円状に積層した年輪構造を有するとともに、直径が

0.005~2.0 $\mu$ mであり、かつ多孔性であることを特徴とする黒鉛繊維であり、請求項2に記載の発明は、流動気相成長炭素繊維を2,000℃以上の温度で黒鉛化処理し、次いで500~1,100℃の温度で酸化処理することを特徴とする黒鉛繊維の製造方法であり、請求項3に記載の発明は、流動気相成長炭素繊維を500~1,100℃の温度で予め酸化処理をし、次いで2,000℃以上の温度で不活性気流中にて黒鉛化処理することを特徴とする黒鉛繊維の製造方法である。

【0011】本発明の黒鉛繊維は、炭素の六角網平面が同心円状に積層した年輪構造を有すると共に、直径が0.005~2.0 $\mu$ mである。ここで、黒鉛繊維の直径が2.0 $\mu$ mよりも大きくなると、例えばこの黒鉛繊維を黒鉛繊維・リチウム2次電池の電極活物質として使用した場合、電極反応が効率的でなくなって放電容量が相対的に小さくなる。

【0012】本発明の黒鉛繊維における年輪構造は、黒鉛化処理にもかかわらず、原料の気相成長炭素繊維が有する年輪構造がそのまま残存したものである。なお、黒鉛化処理の対象になる原料繊維は、黒鉛化後における黒鉛繊維の構造が前記年輪構造となるのであれば、前記気相成長炭素繊維に限定されるものではない。

【0013】もっとも、この発明において、前記流動気相成長炭素繊維を原料繊維として特に選択するのは、前記流動気相成長炭素繊維は、炭素の六角網平面が同心円状に積層した年輪構造をとる易黒鉛化性繊維であり、たとえば2800℃以上の高熱処理によって炭素繊維の究極物質を有する単結晶黒鉛ウイスキーの構造とほぼ等しくなる。そのため、黒鉛層間化合物を形成しやすく、したがって例えば2次電池の正極活物質として用いた場合には、放電容量の大きい2次電池を得ることができるからである。

【0014】このような流動気相成長炭素繊維は、たとえば、特開昭60-54998号公報に開示されたように、炭素化合物と有機遷移金属化合物のガスとキャリアガスとの混合ガスを加熱することを特長とする製造方法、特開昭60-181319号公報に記載されたように、一酸化炭素と有機遷移金属化合物のガスとキャリアガスとの混合ガスを加熱することを特長とする製造方法、その外に特開昭60-185818号公報、特開昭60-216816号公報などに記載された製造方法により得ることができる。

【0015】この発明における流動気相成長炭素繊維は、前記例示の製造方法により得られるものに限定されず、要するに、炭素源となる化合物を遷移金属の触媒作用により浮遊状態で炭素繊維もしくは炭素ウイスキーとすることができる製造方法であればどのような製造方法によって得られるものであっても良い。この発明で興味深いのは、流動気相成長法以外の製造方法で製造した炭素繊維は、この発明に適用しても、この発明の目的を達

成することができないことである。

【0016】たとえば、遷移金属の微粉末を基板に担持した後で、炭化水素の熱分解によって該基板上に炭素繊維を生成させることにより得られる基板成長炭素繊維は、その直径が5 $\mu$ m以上である。そして、この基板成長炭素繊維は、その軸に直交する断面に関し、年輪構造を有しているので、層間化合物の形成に伴う(002)面間隔の増大に伴い、炭素六角網平面の結合に欠陥を作らざるを得なくなる。したがって、直径が太くなるほど炭素-炭素間の結合を切断する部分が多くなるので、層間化合物形成のためのエネルギーが多くなることおよび電極反応にあずかる炭素繊維の比表面積が小さくなって反応速度が遅くなること等により、層間化合物が形成されにくくなる。

【0017】この発明における黒鉛繊維は、特定の製造方法すなわち流動気相成長法により製造して得られる流動気相成長炭素繊維を黒鉛化したところの、特定の繊維径を有すると共に多孔性の黒鉛繊維である。前記流動気相成長炭素繊維の黒鉛化処理は、前述のように、2,000℃以上、好ましくは2,700℃以上の高温に加熱することにより行われる。

【0018】加熱温度が2,000℃よりも低いと、黒鉛化が十分に達成されない。黒鉛化処理は、通常、窒素、アルゴンなどの不活性ガスの雰囲気下に行うのが好ましい。黒鉛化処理に要する時間は、通常、30分で十分である。多孔性の黒鉛繊維を得るには、黒鉛化処理の前後のいずれかの段階で、微細孔形成処理を施すのが良い。この微細孔形成処理により、黒鉛繊維の表面に微細な穴が形成されると、例えばこの多孔性の黒鉛繊維を電極活物質として使用すると、一段と充電速度が早く、且つ放電容量が大きい2次電池を形成することができる。

【0019】微細孔形成処理は、黒鉛化処理の前に、空気や酸素ガスや水蒸気などの酸化性ガスの雰囲気下、例えば直径0.005~2.0 $\mu$ mの流動気相成長炭素繊維を予め500℃~1,100℃、好ましくは600~1,000℃に加熱しても良いし、また、流動気相成長炭素繊維の黒鉛化処理の後に、前記酸化性ガスの雰囲気下、黒鉛化処理後の繊維を600℃~1,100℃に加熱しても良い。

【0020】この微細孔形成処理により、黒鉛繊維に微細な穴が多数形成される。この微細孔は、黒鉛繊維の中心部にまで達するものであり、単なるエッチング、薬品による単なる表面処理では、到底形成され得ない。この微細孔形成処理においては、前記微細孔を黒鉛繊維の表面および表面から内部に向かって均一に形成させることが望ましい。

【0021】そのためには、酸化処理における加熱時間および加熱温度を注意深く選定することが肝要である。たとえば、高温で長時間の酸化処理を行なうと、微細孔の形成が過度になり、充放電を繰り返しても外形を十分

に維持可能な機械的強度を備えた黒鉛繊維を得ることができなくなることがある。そこで、微細孔形成処理において、加熱温度が高い場合には短時間に処理する必要がある、また、各繊維間における微細孔形成のばらつきを小さくする必要も生じる。

【0022】黒鉛化処理前後における好ましい微細孔処理として、たとえば、前記流動気相成長炭素繊維を容器内に均一に軽く詰めした後、該容器を密封した状態で加熱する方法が挙げられる。その理由は、容器内に予め存在していた空気によってのみ微細孔が形成されるため、該繊維の詰め方が均一であることにより、繊維間の微細孔形成のばらつきがなくなるからである。また、微細孔の形成の程度を変えるには、容器内部に空気を存在させておく代わりに酸素濃度を調節した混合ガスまたは酸素ガスを予め入れておくか、該繊維の容器内の充填率を変えることによって均一に適度の穿孔が行なえる。さらに、必要に応じてこの操作を繰り返してもよい。電池用途においては、酸化処理後に黒鉛化処理の工程がないときは、800℃以上の加熱工程を設けて、酸素含有官能基を分解しておくのが好ましい。

#### 【0023】

【発明の効果】本発明の黒鉛繊維は、年輪構造を有すると共に特定の直径を有し、しかも表面から繊維軸に向かう微細孔を有する多孔性であるから、例えば黒鉛繊維・リチウム2次電池における電極活物質として使用することができ、また、微細孔によるアンカー効果のためか、マトリックス材料と繊維との間の力の伝達がよくなって補強効果が改善され、機械的強度の向上した複合材料を与えることのできる補強材として使用することができる。

【0024】本発明の黒鉛繊維は、流動気相成長炭素繊維を黒鉛化処理するその前後において、微細孔処理をするだけで製造することができる。

#### 【0025】

##### 【実施例】

（実施例1）直径0.2μm、長さ約1,000μmの流動気相成長炭素繊維を2,900℃で30分かけて黒鉛化処理して得られたところの、かさ比重が約0.01である黒鉛繊維1gを、内容積100ccの容器（SUS310S）内に均一に充填した。次に、容器内の空気を真空引きした後、該容器内に酸素ガスを導入して密閉し、800℃に加熱した電気炉内に1時間放置してから冷却した。その後、容器の蓋を開け、内部のガスを抜いてから、再び上記と同様にして該容器内に酸素ガスを導入し、上記と同様の操作を繰り返した。その後、容器内から取り出した上記黒鉛繊維を、不活性ガス中に2,000℃で30分間加熱しても多孔性の黒鉛繊維を得た。

【0026】多孔性のこの黒鉛繊維の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、酸化による微細な穴ができていた。この黒鉛繊維正極活物質をバインダーと混合して

成形した後、約200kg/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧して直径10mm、厚さ1~2mm程度のペレット状混合電極を作成した。

【0027】また、電極端子はペレット状混合電極の外周をPAN系炭素繊維で巻き、これを直径2.3mmのポリエチレンチューブで融着することにより絶縁被覆線を形成してリード線を取り出した。リチウムを上記と同様のペレット形状に成形したものをを用い、ニッケル製リード線を取り出した。

【0028】また、リチウム導電性電解質としては、LiClO<sub>4</sub>を使用した。これらを用いて、黒鉛繊維・リチウム2次電池を形成し、該電池の開回路電圧および放電容量を測定したところ、開回路電圧は約4.5Vであり、放電容量は48mAh/gであった。また、4.5V-3.0Vの充放電を100回繰り返した後の放電容量の減少は20%であった。

【0029】（実施例2）前記実施例1で用いたかさ比重0.01の流動気相成長炭素繊維を内容積100ccの容器（SUS310S）内に均一に充填した後、該容器内の空気を真空引きした。その後、該容器内に酸素ガスを導入して密閉し、600℃で1時間加熱してから冷却した。次に上記繊維をアルゴンガス中に2,900℃で黒鉛化処理した。以下、前記実施例1と同様に実施して黒鉛繊維・リチウム2次電池を形成した。該電池の開回路電圧および放電容量を測定したところ、開回路電圧は約4.5Vであり、放電容量は45mAh/gであった。また、4.5V-3.0Vの充放電を100回繰り返した後の放電容量の減少は21%であった。

【0030】（実施例3）直径0.5μm、長さ80μmの流動気相成長炭素繊維を2,800℃で30分かけて黒鉛化処理して得られたところの、嵩比重が約0.13である黒鉛繊維30gを内容積230ccの容器（SUS310S）内に均一に充填した。次に、容器内の空気を真空引きしたのち、該容器内に酸素ガスを導入して密閉し、1,000℃に加熱された電気炉内に1時間放置してから、冷却した。その後、容器の蓋を開け、内部のガスを抜いてから再び上記と同様にして該容器内に酸素ガスを導入し、上記と同様の操作を3回繰り返した。これにより、多孔性黒鉛繊維が得られた。

【0031】次に、エポキシ樹脂（チバガイギー社製、LY-556）100重量部と硬化剤（チバガイギー社製、HY-917J）90重量部とからなる樹脂組成物をマトリックスとして、この樹脂組成物中に体積割合が20%になるように前記多孔性黒鉛繊維を配合し、120℃に2時間保持して硬化させ、複合材料を得た。この複合材料につき、JIS K7203に準じて曲げ試験を行なった。その結果、曲げ強度は22.1Kg/mm<sup>2</sup>、曲げ弾性率は665Kg/mm<sup>2</sup>であった。

【0032】（比較例1）直径7μmのPAN系炭素繊維を3mmの長さにかットして電極活物質とした以外は

前記実施例1と同様に実施して黒鉛繊維・リチウム2次電池を形成した。該電池の開回路電圧および放電容量を測定したところ、開回路電圧は約4.5Vであり、放電容量は19mAh/gであった。また、4.5V-3.0Vの充放電を100回繰り返した後の放電容量の減少は70%であった。

(比較例2) 直径10mmの基板法気相成長炭素繊維を電極活物質とした以外は前記実施例2と同様に実施して黒鉛繊維・リチウム2次電池を形成した。該電池の開回路電圧および放電容量を測定したところ、開回路電圧は

約4.5Vであり、放電容量は22mAh/gであった。また、4.5V-3.0Vの充放電を100回繰り返した後の放電容量の減少は73%であった。

【0033】(比較例3) 実施例3で用いた黒鉛繊維を酸化処理することなしに実施例3の樹脂組成物中に同様の比率で配合し、同様の条件で硬化させることにより複合材料を得た。この複合材料につき、実施例3と同様にして曲げ試験を行なった。その結果、曲げ強度は14.1Kg/mm<sup>2</sup>、曲げ弾性率は516Kg/mm<sup>2</sup>であった。